

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-62436

(P2003-62436A)

(43) 公開日 平成15年3月4日(2003.3.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル*(参考)
B 0 1 D 63/02		B 0 1 D 63/02	4 D 0 0 6
63/00	5 0 0	63/00	5 0 0 4 J 0 4 0
C 0 9 J 163/02		C 0 9 J 163/02	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-252543(P2001-252543)

(22) 出願日 平成13年8月23日(2001.8.23)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 秋本 龍夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 西村 哲夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 畑野 征雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

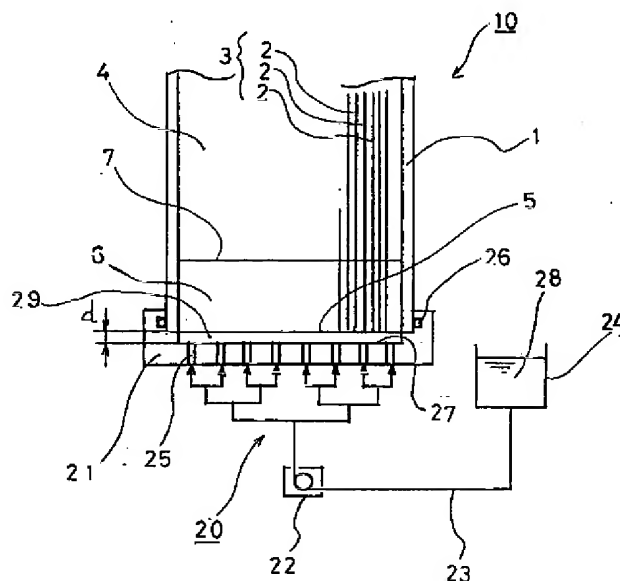
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空糸膜モジュールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】膜面積の大きい大型中空糸膜モジュールを、膜間の樹脂不浸透、接着固定部のクラックあるいは固定部界面の不均一等を生じることなくポッティング成型する。

【解決手段】中空糸膜束をケース内に収納し、少なくとも前記ケースの片端をポッティング容器を用いて樹脂で接着固定する中空糸膜モジュールの製造方法において、前記樹脂をポッティング容器に設けた複数の注入孔へトナメント配管して注入ポッティングする中空糸膜モジュールの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】中空糸膜束をケース内に収納し、少なくとも前記ケースの片端をポッティング容器を用いて樹脂で接着固定する中空糸膜モジュールの製造方法において、前記樹脂をトーナメント配管によりポッティング容器に設けた複数個の注入孔へ注入して、ポッティング成型することを特徴とする中空糸膜モジュールの製造方法。

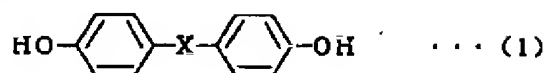
【請求項2】前記ポッティング容器と中空糸膜束下端との間に、少なくとも3mm以上の空間を設けた状態でポッティングすることを特徴とする請求項1に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項3】前記ケースの内部最小断面積が、 150 cm^2 以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項4】前記樹脂粘度が、 $100\sim 5,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲でポッティングを開始することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項5】前記樹脂が、下記一般式(1)で示されるビスフェノールを有するエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【化1】



(ここで、Xはアルキレン基を示す。)

【請求項6】Xが下記一般式(2)

【化2】



(ここで、R1およびR2は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (ただし $n=0$ または $n\geq 2$ の整数)を表す。)で表されるものであることを特徴とする請求項5に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項7】前記樹脂がビスフェノールF型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項8】前記ポッティング成型が静置ポッティング法によるものであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、中空糸膜モジュールの製造方法に関し、さらに詳しくは、大型ケース内に中空糸膜束を収納して、好ましくは静置ポッティング法により樹脂で接着固定する中空糸膜モジュールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、簡易浄水場を中心に水道水の汙過手段として、従来の砂汙過法の代替として中空糸膜モジュールが使用され始めている。これは、中空糸膜モジュールでは、従来の砂汙過法では除去できなかった細菌やウイルス等もカットすることができる優れた性能を有していることが注目されているからである。

【0003】この中空糸膜モジュールは、数百～数万本の中空糸膜の束を整束し、それを筒状のケース内に収納して端部を樹脂で接着固定した構成からなり、その接着固定方法としては、遠心力を利用して液状の未硬化樹脂を中空糸膜間に浸透させる遠心法と、液状の未硬化樹脂を定量ポンプやヘッドなどにより送液し自然に流動させることにより中空糸膜間に浸透させる静置ポッティング法とがある。

【0004】しかるに、水道水の汙過に使用する中空糸膜モジュールは、大量の水を処理する関係から、充填膜面積が大きくなるようにケースの内部最小横断面積が少なくとも 150 cm^2 以上の大型モジュールを使用することが好ましい。この場合、前者の遠心法で中空糸膜モジュールを製造しようとする、遠心成型装置が大型化し、それに伴い多額の投資が必要となり、かつ樹脂量が多くなって反応硬化時間が長くなるため、その硬化する間遠心運動を維持するのに多大の運転消費電力を要し、コスト高になることは避けられない。これに対し、後者の静置ポッティング法は、遠心法のような特殊で大型の装置を必要としないため低コストで中空糸膜モジュールが製造することができるという利点がある。

【0005】しかしながら、静置ポッティング法では、面積が 150 cm^2 以上の大型モジュールではポッティング条件の適正化が非常に困難になる。

【0006】例えば、エポキシ樹脂を用いた大型モジュールの静置ポッティング成型では、接着固定すべきケース端面を下端としてポッティング容器を取り付け、多量の樹脂をポッティング容器下面の注入孔から注入する場合、前記注入孔を1個とした時は、ケース内部最小横断面積が大きく中空糸膜間の樹脂の流動抵抗のバラツキのため、中空糸膜間への樹脂浸透に不均一を生じて不浸透現象を生じたり、ポッティング完了後の接着固定界面に凹凸を生じる等の問題点を解消できなかった。そこで、前記注入孔を複数個として分岐配管により前述した問題点を解決しようとしたが、ポッティング容器に至るまでの樹脂配管抵抗の差により、同様の結果となった。

【0007】また、例えば、従来のビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いた大型モジュールの静置ポッティング成型では、樹脂量を多くすると硬化反応温度が高くなり、熱収縮により樹脂部の亀裂や容器と剥離する等の問題があった。また、このビスフェノールA型エポキシ樹脂の原料に、最近問題になっている外因的内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)の一つとしてビスフェノールA

が含まれている（疑われている）ことから環境上、問題になってきている。重合の際、反応が完全に進み、モノマーが残存しなければ問題ないはずであるが、わずかな未反応物の溶出などが心配される点もある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記従来の問題点を解消せんとするものであり、膜面積の大きい大型中空糸膜モジュールを、中空糸膜間の樹脂不浸透、接着固定部のクラックあるいは固定部界面の不均一等を生じることなく、低コストでポッティング成型して製造することが可能な中空糸膜モジュールの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。

【0010】すなわち、本発明は、

(1) 中空糸膜束をケース内に収納し、少なくとも前記ケースの片端をポッティング容器を用いて樹脂で接着固定する中空糸膜モジュールの製造方法において、前記樹脂をトーナメント配管によりポッティング容器に設けた複数個の注入孔へ注入して、ポッティング成型することの特徴とする中空糸膜モジュールの製造方法。

(2) 前記ポッティング容器と中空糸膜束下端との間に、少なくとも3mm以上の空間を設けた状態でポッティングすることの特徴とする前記(1)に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

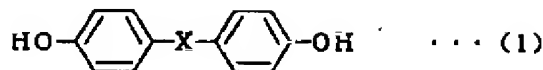
(3) 前記ケースの内部最小断面積が、 150 cm^2 以上であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

(4) 前記樹脂粘度が、 $100\sim 5,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲でポッティングを開始することの特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

(5) 前記樹脂が、下記一般式(1)で示されるビスフェノールを有するエポキシ樹脂であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【0011】

【化3】



【0012】（ここで、Xはアルキレン基を示す。）

(6) Xが下記一般式(2)

【0013】

【化4】



【0014】（ここで、R1およびR2は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ （ただし $n=0$ または $n\geq 2$ の整数）を表す。）で表されるものであることを特徴とする前記(5)に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【0015】(7) 前記樹脂がビスフェノールF型エポキシ樹脂であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【0016】(8) 前記ポッティング成型が静置ポッティング法によるものであることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、中空糸膜束をケース内に収納し、少なくとも前記ケースの片端をポッティング容器を用いて樹脂で接着固定する中空糸膜モジュールの製造方法において、前記樹脂をトーナメント配管によりポッティング容器に設けた複数個の注入孔へ注入してポッティング成型することにより、中空糸膜間への樹脂浸透に不均一を生じて不浸透を生じたり、ポッティング完了後の接着固定界面に凹凸を生じる等の問題点がない中空糸膜モジュールの製造方法を提供するものである。

【0018】また、上記において、前記ポッティング容器と中空糸膜束下端との間に、少なくとも3mm以上の空間を設けた状態でポッティングすることにより、中空糸膜間への樹脂浸透に不均一を生じて不浸透を生じることのない中空糸膜モジュールの製造方法を提供するものである。

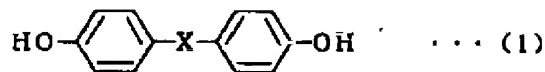
【0019】本発明はまた、内部最小横断面積が 150 cm^2 以上のケース内に収納し、樹脂で接着固定する大型中空糸膜モジュールの製造方法において、前記樹脂量の増大により、硬化反応時の熱収縮により接着固定部樹脂に亀裂を生じたり、ケースとの剥離を起こしたりすることのない大型中空糸膜モジュールを、低コストで製造する方法を提供するものである。

【0020】また、ビスフェノールA型樹脂から、ビスフェノールA型樹脂以外のビスフェノール型エポキシ樹脂をポッティング樹脂として採用することにより、内分泌攪乱物質上問題がなく、強度の高い中空糸膜モジュールの製造方法を提供するものである。

【0021】本発明で用いられるエポキシ樹脂は、一般式が

【0022】

【化5】



【0023】(ここでXはアルキレン基を示す。)で表され、中でもXが

【0024】

【化6】



【0025】(ここで、R1およびR2は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (ただし $n=0$ または $n \geq 2$ の整数)を表す。)で表されるビスフェノール型樹脂エポキシ樹脂が強度的にも強いと好ましく用いられる。その中でも代表的なものとして $n=0$ であるビスフェノールF型エポキシ樹脂が特に好ましい。ビスフェノールF型エポキシ樹脂は、 $n=1$ であるビスフェノールA型樹脂と似ているが化学構造が異なるため環境ホルモン物質には該当しない。

【0026】ケース内部最小横断面積が 150cm^2 以上の大容量モジュールでは、樹脂粘度が高いと樹脂が膜束内に浸透しにくく、ビスフェノールF型樹脂の方がビスフェノールA型より低粘度である点好ましい。

【0027】また樹脂量も多くなるため反応温度が高くなり、亀裂や容器との剥離が発生しやすくなる。前記反応温度としては、樹脂接着固定部中心温度が 120°C 以下となるよう制御するのが好ましく、さらに 90°C 以下となるよう制御するのがより好ましい。すなわち、大容量の大型モジュールを良好にポッティングするには、フィラーの添加により硬化反応が遅くなるよう制御し、温度上昇を抑制したり、ポッティング部を冷却水や冷却空気で冷却制御して温度上昇を抑制することが好ましい。

【0028】硬化剤としては、脂肪族アミン、芳香族アミン、有機酸無水物系および変性アミン等が使用できるが、中でも脂肪族ポリアミンが好ましく使用できる。また、反応の進行を抑えるために反応遅延剤を添加してもかまわない。

【0029】使用する接着剤の粘度としては、封止部への注入性を損なわない粘度であり、また、膜空隙部に一部樹脂が浸透できる粘度が好ましい。膜空隙部とは膜表面と膜内面間の肉厚部において汙過機能を持たせるために形成された空洞部である。この空洞部の孔サイズ、孔形成分布によって透過水量や分離性能が決まってくる。ポッティング樹脂が膜内の空隙部に浸透することによりアンカー効果が発現し、接着力が強化される。膜内空隙部に浸透する樹脂量は多すぎると膜を通過して中空部まで到達し、汉過水が流れなくなり、モジュールの透水性が低下してしまう。また、浸透しない場合は膜との接着性が低下し、場合によっては膜と樹脂が剥離してしまうこともある。

【0030】膜内空隙部に浸透する樹脂の好ましい量は膜内空隙部に対して、1容量%以上であり、さらに好ましくは30~100容量%である。

【0031】ポッティング方法によっても最適な粘度が異なり、例えば静置法では膜束内に浸透しにくいと低粘度が望ましいが、遠心法では回転数により遠心力も変化するため、静置法に比べて高粘度でも膜束内に浸透していく。

【0032】具体的な粘度としては100~10,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、静置法においては100~5,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度がより好ましい。

【0033】また、この範囲の粘度調整や反応による発熱を抑えて収縮応力を小さくして、硬化物の亀裂発生やケースからの剥離を発生しにくくし、さらに強度アップになるためフィラーを添加することが好ましい。

【0034】フィラーとしては、化学的にエポキシの硬化反応に寄与しないものでシリカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維等使用できるがシリカが好ましく用いられる。添加量としては、接着剤樹脂の1重量%以上、好ましくは1重量%~60重量%程度が良い。

【0035】本発明に使用できるエポキシ樹脂の一例を挙げると、バンティコ社製LST868のR14(主剤)とH14(硬化剤)が挙げられる。R14はビスフェノールF型エポキシ樹脂を主成分としてフィラーが約47重量%程度含まれており、粘度が約3,600 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (23°C)、比重が約1.49である。H14は主成分が脂肪族ポリアミンであり、粘度が約150 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (23°C)、比重が約0.98である。

【0036】硬化時間としては、48時間以内の硬化が好ましく、さらに24時間以内に硬化できるものが生産効率上より好ましい。

【0037】本発明において中空糸膜の素材としては、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデンからなり、膜表面の微細孔の径を $1\mu\text{m}$ 以下、特に0.005~0.5 μm にしたものが好ましく、微粒子や懸濁物質を効率よく除去するほか、細菌やウイルスに対しても高い阻止性能を発揮することができる。

【0038】本発明におけるトーナメント配管は、前記樹脂をポッティング容器に設けた複数個の注入孔へ供給する配管がトーナメント状に順次分岐配管され、最初の分岐以降注入孔までの何れの配管経路も内径と長さが同一で、通過する樹脂の流動抵抗がどの経路においても同一となるようなものである。配管材質は特に限定されるものではなく、プラスチックチューブや金属配管でよいが、フレキシブルなプラスチックチューブが取扱上好ましい。

【0039】ポッティング容器に設けた樹脂注入孔は、孔径としては3~20 mm 、個数としては4~30個程度の偶数であって、容器底部に同一径の貫通孔をほぼ等間隔に均等分散して設けることが好ましい。

【0040】樹脂の供給方法は、自重によるもの、気体やポンプ等の加圧力によるものを問わないが、定量性のあるポンプを使用するのが注入条件の再現性が得られる

点で好ましい。前者の場合は、樹脂の供給容器からポッティング容器に設けた複数の注入孔へ至る配管がトーナメント配管に、後者の場合は、気体やポンプによる加圧ポイントからポッティング容器に設けた複数の注入孔へ至る配管がトーナメント配管に構成すればよい。

【0041】樹脂注入速度としては、1～100 g/分程度が好ましく、3～50 g/分の範囲がより好ましい。注入速度がこれ以上速いと、注入された樹脂量が多すぎて反応発熱量が多となり、硬化時の熱収縮が大きくなる結果として接着部にクラックを生ずる。また、注入速度がこれ以上遅いと、注入が完了するまでに硬化反応が促進して樹脂粘度が高くなり、注入することが不可能となってしまう。

【0042】本発明はまた、前記ポッティング容器と中空糸膜東下端との間に、少なくとも3 mm以上、さらに好ましくは5 mm以上の空間を設けた状態でポッティングすることが、膜束間への樹脂の浸透均一化の点で肝要である。ポッティング容器内に注入された樹脂が、膜束により横方向への流動性を阻害されないためであり、前記空間内に樹脂が均一に拡散することによって、次に、樹脂界面が上向きに同時に膜束間に均一に浸透していく過程を形成することができる。

【0043】本発明は、内部最小横断面積が150 cm²以上、さらに好ましくは250 cm²以上のサイズのケースを有する大型中空糸膜モジュールの製造に特に効果を発揮する。中空糸膜外径を基準とし汙過域のみの膜汉過面積として定義される有効膜面積としては、40 m²以上とするのが好ましく、60 m²以上であればさらに好ましい。

【0044】前記ケースの材質としては、金属、プラスチック類などの適当な素材のものから適宜選定して使用することができるが、好ましくは塩化ビニル樹脂、アクリロニトリル・エチレンプロピレンゴム・スチレン (AES) 樹脂、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン (AAS) 樹脂、ポリスルホン樹脂などが使用できる。

【0045】本発明において、中空糸膜の充填率、すなわち中空糸膜横断面の外輪郭面積の合計が、ケース内壁の横断面積に占める割合として定義される中空糸膜の充填率は、好ましくは40～70%の範囲にするのが良い。

【0046】次に、本発明の好ましい中空糸膜モジュールの製造方法について図面を参照して説明する。

【0047】図1は、本発明の中空糸膜モジュールの製造方法の一例を示す説明図であり、円筒状のモジュールケース1内に、複数の中空糸膜2を束ねた中空糸膜束3を収納し、該中空糸膜束3の一方の端部5をモジュールケース1端面と揃えてカットした後、中空糸膜束3を収納したモジュール10毎ポッティング容器21にリング26を介してセットする。ポッティング容器21には

複数の樹脂注入孔25が開孔されている。接着固定用樹脂28は、所定の量に混合脱泡した後注入容器24に投入され、配管23を経てチューブポンプ22によりトーナメント配管20を介して注入孔25を経て空間部29に注入される。

【0048】その際、中空糸膜束端部5とポッティング容器21の底部上面27との隙間dを少なくとも3 mm以上、より好ましくは5 mm以上として空間29を形成することが肝要である。

【0049】上記のような樹脂と注入条件により樹脂ポッティングすることにより、膜束3間への樹脂不浸透、接着固定部6のクラックや接着部界面7の凹凸を生じたりすることなく、良好な大型中空糸膜モジュールを製造することが可能となった。

【0050】本発明は、中空糸膜の接着固定される開孔端であっても閉塞端であっても、何れのポッティング成型にも適用可能である。開孔端の場合は、一般的には樹脂が膜内部に浸透しないように事前に膜端を封止しておき、接着固定後切断して開孔する。閉塞端の場合は、膜端が開孔状態で接着固定したままとするか、硬化後膜内に樹脂浸透している所定寸法の位置で切断する。

【0051】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0052】＜実施例＞塩ビ製ケース（内径194 mm、外径216 mm）にポリアクリロニトリル中空糸膜（外径1.3 mm、内径0.9 mm）を11,950本挿入した。糸束の端を揃えてカットし、PP製ポッティング容器を塩ビケースに取り付けた。ポッティング容器底面には、内径13 mmの孔が8個設けてあり、その孔に内径7 mmの穴を開けたシリコン栓を挿入し、さらに外径7 mm、内径5 mmの塩ビチューブをその穴に差込み、順次トーナメント状にチューブ配管して1本のシリコンチューブと接続し、チューブポンプを介して注入容器まで配管接続した。ケースと中空糸の封止材としてビスフェノールF型エポキシ樹脂（バンティコ（株）製 LST868 R14）100重量部（フィラー47重量%含有）に脂肪族ポリアミン系硬化剤（同H14）33重量部の合計700 gを混合攪拌し、真空乾燥機で脱泡後、注入容器に入れ、チューブポンプで25 g/min.の速度でポッティング容器に注入して硬化させた。その後、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（LST868 R54）100重量部に脂肪族アミン系硬化剤（同H54）30重量部の合計100 gを攪拌後、前記と同様にチューブポンプで5 g/min.の速度で注入し、中空糸膜モジュールを製作した。チップソー式回転刃で封止部を半径方向にカットしたところ、中空糸膜間の樹脂不浸透も認められず、亀裂やケースとの剥離も発生していなかった。

【0053】＜比較例＞ポッティング容器に内径13 mm

mの穴4個を設け、その穴の各々に1本の塩ビチューブからT字状の接続配管により分岐接続した。それ以外は、実施例と同様に中空糸膜モジュールを製作し、チップソー式回転刃で封止部を半径方向にカットしたところ、エポキシ樹脂が中空糸膜間に浸透していない部分が見られた。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、膜面積の大きい大型中空糸膜モジュールを、中空糸膜間の樹脂不浸透、接着固定部のクラックあるいは固定部界面の不均一等を生じることなく、低コストでポッティング成型して製造することが可能となる。

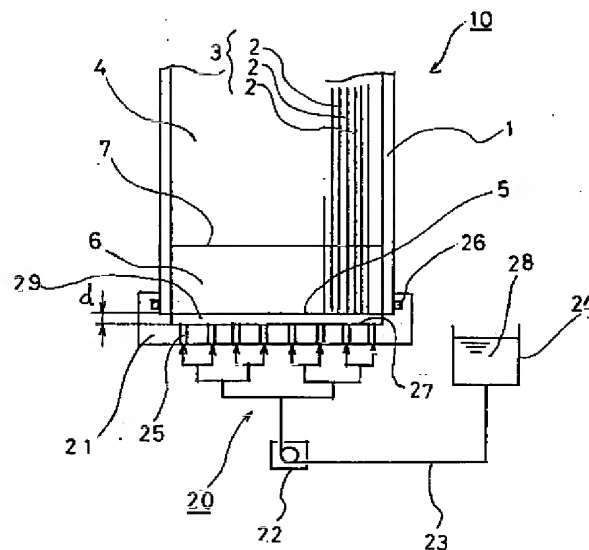
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る中空糸膜モジュールのポッティング成型方法の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1：モジュールケース
- 2：中空糸膜
- 3：中空糸膜束
- 4：汙過域
- 5：中空糸膜束端面
- 6：接着固定部
- 7：接着固定部界面
- 10：中空糸膜モジュール
- 20：トーナメント配管
- 21：ポッティング容器
- 22：定量ポンプ
- 24：注入容器
- 25：注入孔
- 28：接着用樹脂

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA06 GA07 JA13A JB05
 JB06 MA01 MA22 MB02 MC29
 MC39 MC39X MC62 PA01
 PB02 PB24 PC80
 4J040 EC061 LA01 NA22